

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-319208  
(43)Date of publication of application : 08.12.1995

---

(51)Int.CI. G03G 9/087  
G03G 9/08

---

(21)Application number : 06-111319 (71)Applicant : KONICA CORP  
(22)Date of filing : 25.05.1994 (72)Inventor : UCHIDA TAKESHI  
AKIMOTO KUNIO  
NAGASE TATSUYA

---

## (54) POSITIVE CHARGE TYPE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a toner which hardly causes a toner spent due to generation of particulates and is usable most suitably for an electrophotographic copying machine having a toner recycling mechanism.

**CONSTITUTION:** This toner is composed of at least binder resin component, colorant and positive charge type additive, and this binder resin component is composed of 60–90wt.% polyester component and 40–10wt.% styren–acryl component, and in the polyester component, hydroxy value (OHV) is 10–50, acid value (AV) is 10–50, ratio of the hydroxy value to the acid value OHV/AV is more than 0.5 and less than 2.0, and in a mol.wt. distribution calculated by a gel permeation chromatography, wt. average mol.wt. is 20,000 80,000, and in the styren–acryl component, the component has carboxyl group in a side chain of high polymer, and at least one peak or shoulder at a region of mol.wt. of 2–5 million in the mol.wt. distribution calculated by the gel permeation chromatography.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-319208

(43)公開日 平成7年(1995)12月8日

(51)Int.CL<sup>9</sup>  
G 03 G 9/087  
9/08

機別記号

序内整理番号

P I

技術表示箇所

G 03 G 9/08      3 3 1  
3 2 5  
3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平6-111319

(22)出願日

平成6年(1994)5月25日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 内田 剛

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

(72)発明者 秋本 国夫

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

(72)発明者 長瀬 達也

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

(54)【発明の名稱】 正帶電性現像用トナー

## (57)【要約】

【目的】 微粉発生によるトナースペントを生じず、トナーリサイクル機構を有する電子写真複写機において最適に使用できるトナーを提供する。

【構成】 トナーリサイクル機構を有する電子写真複写機に使用される正帶電性現像用トナーにおいて、該トナーが少なくともバインダー樹脂成分、着色剤、正帶電性外添剤からなり、バインダー樹脂成分がポリエステル成分60~90重量%とスチレン-アクリル成分40~10重量%とかなり、ポリエステル成分において水酸基価(OH V)が10~50、酸価(AV)が10~50で、水酸基価と酸価の比、OH V/AVが0.5超過乃至2.0未満であり、ゲルバーミュエイションクロマトグラフィーにおいて測定される分子量分布において重合平均分子量が20,000~80,000であり、スチレン-アクリル成分が高分子側鎖中にカルボキシル基を有し、ゲルバーミュエイションクロマトグラフィーにおいて測定される分子量分布において分子量200万~500万の領域にピークまたはショルダーを少なくとも一つ有する、ことを特徴とする正帶電性現像用トナー。

(2)

特開平7-319208

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】トナーリサイクル機構を有する電子写真複写機に使用される正帯電性現像用トナーにおいて、該トナーが少なくともバインダー樹脂成分、着色剤、正帯電性外添剤からなり、バインダー樹脂成分がポリエステル成分60～90重量%とスチレン-アクリル成分40～10重量%とからなり、ポリエステル成分において水酸基価(OHV)が10～50、酸価(AV)が10～50で、水酸基価と酸価の比、OHV/AVが0.5以上2.0未満であり、グルバーミュエイションクロマトグラフィーにおいて測定される分子量分布において重量平均分子量が20,000～80,000であり、スチレン-アクリル成分が高分子側鎖中にカルボキシル基を有し、グルバーミュエイションクロマトグラフィーにおいて測定される分子量分布において分子量200万～500万の領域にピークまたはショルダーを少なくとも一つ有することを特徴とする正帯電性現像用トナー。

【請求項2】正帯電性現像用トナーが、数平均一次粒径0.01～0.3μmの正帯電性外添剤を含有することを特徴とする請求項1記載の正帯電性現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真用等、静電荷現像トナーに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、最も一般的な静電荷現像方式である電子写真プロセスでは帶電及び露光により感光体表面に静電潜像を形成し、ついで潜像上にトナーを静電的に付着させ現像を行う。得られたトナー像は再び静電的に紙などの像担持体に転写され最終的に熱ロールにより像担持体に永久画像として定着される。またトナー転写工程で感光体上に残存したトナーは感光体除電後クリーニングブレードにより感光体上より除かれ回収される。近年、環境保護の観点からこの転写残トナーをトナー補給ボックスに直接投入し、画像形成に再利用するトナーリサイクル機構が採用されている。

【0003】また近年における複写機性能の向上は著しく、さらに高画質、高速度、高耐久性能の複写機が求められている。これらの要求を満たすためには機械のみならず現像剤としてのトナー性能の大軒な向上が必要である。

【0004】トナーリサイクル機構を有する複写機においては、現像剤としてのトナーに対し帶電量が変化しない事、現像機内で磨碎されにくい事、などが要求される。現像・転写・リサイクル工程において帶電量が低下したトナーが、現像剤に混入される事により現像機内のトナー飛散、画像かぶりなどを生ずる。帶電量の低下を防ぐには外添剤がはずれにくいトナーを使用する事が必要である。また直接トナー内部に荷電制御剤を添加することによりリサイクル前後のトナー帶電量変化を小さ

くする手段も考えられるが、このような内添剤はニクロシンに代表される様な有害物質が多く環境保護の観点から好ましくない。また非常に高価なものが多くトナーコストの増大を招いてしまう問題点も有している。

【0005】現像器内でトナーが磨碎され、いわゆるトナー微粉を生ずると、トナー微粉はトナー転写工程において、感光体に対する物理的付着力の大きい為に、通常粒径のトナーに比べ転写されにくい。この為トナー微粉が選択的にリサイクルされ現像機内のトナー微粉が増加する。このトナー微粉は二成分現像剤においてはキャリアスペントの誘引物質となり、一成分現像剤においてはスリープ汚染等の誘引物質になる。結果として微粉トナーの増大はかかり、トナー飛散を引き起す。

【0006】従来、現像機内でのトナーの磨碎を防ぐ手段として、スチレン-アクリル樹脂をバインダー樹脂とするトナーが数多く提案されている。これらのトナーの中には確かに良好な帶電性能、耐磨碎性能を有するものが存在する。しかし正帯電性外添剤と組み合わせる場合、トナー母体と正帯電性外添剤との摩擦帶電序列が近接しているためにトナー表面と外添剤の静電的引力が小さく外添剤のはずれを生ずる。またポリエステル樹脂をバインダー樹脂とするトナーも数多く提案されているが、ポリエステル樹脂の正帯電性が低くポリエステル樹脂のみでは良好な帶電性を得る事ができない。

【0007】そこで、現像機内において磨碎されず、微粉発生からのトナースペントあるいはスリープ汚染を生じず、かつ良好な帶電性を有し、かつ外添剤のはずれが少なく、リサイクル特性が優れるトナーを得るにはバインダー樹脂としてスチレン-アクリル樹脂とポリエステル樹脂を複合したものを使用する事が考えられる。

【0008】特開昭54-114245号公報には分子量1,000～4,000の低温融解ポリエステル重合体と、重量平均分子量50万以上の巨大分子量ビニル重合体の混合物が提案されている。しかし該公報記載の技術はリサイクル特性を考慮に入れておらず、またポリエステル重合体と反応点を持たないスチレン-アクリル重合体をドライブレンド後、溶融混練しているのみであり、ポリエステル重合体、スチレン-アクリル重合体の分散が悪く、トナー間で両重合体の含有率が異なってしまうためトナー間で帶電性が不均一になってしまふ。またトナー中ポリエステル重合体のみ存在する部分が現像機内での磨碎点となりトナー微粉を生じてしまう。

【0009】特開平4-69666号公報にはバインダー樹脂が、グルバーミュエイションクロマトグラフィーにおいて測定される分子量分布において分子量3万未満、3万～100万、100万超過にそれぞれピークを有するトナーが提案されている。しかし該公報の技術もまた、リサイクル特性を考慮に入れておらず、加えてポリエステル樹脂と反応点を有さないスチレン-アクリル樹脂の混合物であるため両樹脂の分散不良の問題が生ずる。

(3)

特開平7-319208

3

【0010】特開平2-29664号公報にはポリエステル(B)の中でビニルモノマー(C)及び(C)と共に重合可能なポリエステル(A)とを共重合させてなる均一な分散体であるバインダー樹脂が提案されている。該公報の技術も又リサイクル特性を考慮に入れておらず、加えて飽和ポリエステル及び不飽和ポリエステルの存在下でビニルモノマーを重合させる為、分子量及び不飽和ポリエステルとビニル樹脂の反応度及び分散状態の制御が困難である為製造安定性の点で好ましくない。

【0011】特開平5-880403号公報にはバインダー樹脂がポリエステルとビニル系ポリマーとからなり、テトラヒドロフラン(THF)不溶分がなく、THF可溶分のグルバーミュエイションクロマトグラフィーにより測定される分子量分布において、重量平均分子量10,000~20,000、数平均分子量1,000~10,000であり $1\times10^7$ 以上の分子領域の成分を5~15重量%含有するトナーが提案されている。しかしかかるトナーでは正常電性トナーとして用いる場合、ポリエステルとビニル系ポリマーが相溶してしまっているために外添剤保持能力が弱く外添剤はずれが生じリサイクル特性が不良となる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】トナーリサイクル機構を有する複写機には、リサイクル特性の観点からポリエステル樹脂とスチレン-アクリル樹脂の混合物が好適に使用できる。しかし反応点を有さない樹脂同士のブレンドでは樹脂分散不良によるトナー間の帶電不均一の問題が生ずる。飽和ポリエステル樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂の存在下でビニルモノマーを重合する方法ではポリエステル樹脂とビニル樹脂の反応度及び分子量及び分散状態の制御が困難であるため良好な耐磨耗性を有するトナーを安定して得られないという問題がある。そこで本発明の目的は上記問題を解決し、トナー間の帶電性が均一で弱帶電トナーが存在せず、トナーリサイクル前後で外添剤のはずれを生じず、現像機内において磨碎されず、微粉発生によるトナースペントを生じず、トナーリサイクル機構を有する電子写真複写機において最適に使用できるトナーを提供する事にある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは観察検討の結果、上記問題を解決するトナーとして本発明に至った。即ち本発明は、下記構成を有するものである。

【0014】トナーリサイクル機構を有する電子写真複写機に使用される正帶電性現像用トナーにおいて、該トナーが少なくともバインダー樹脂成分、着色剤、正帶電性外添剤からなり、バインダー樹脂成分がポリエステル成分60~90重量%とスチレン-アクリル成分40~10重量%とからなり、ポリエステル成分において水酸基価(OHV)が10~50、酸価(AV)が10~50で、水酸基価と酸価の比、OHV/AVが0.5以上2.0未満であり、グルバーミュエイションクロマトグラフィーにおいて測定さ

4

れる分子量分布において重量平均分子量が20,000~80,000であり、スチレン-アクリル成分が高分子側鎖中にカルボキシル基を有し、グルバーミュエイションクロマトグラフィーにおいて測定される分子量分布において分子量200万~500万の領域にピークまたはショルダーを少なくとも一つ有する、ことを特徴とする正帶電性現像用トナー。

【0015】本発明におけるトナーリサイクルシステムの一例を図1及び2に示す。

【0016】この例において1は現像器、2は現像スリーブ、3は感光体、4はクリーニング器、5はトナー搬送スクリュー1、6はトナー搬送スクリュー2、7はトナー搬送スクリュー3、9はトナー補給ボックスである。本例の装置はトナー搬送スクリュー1、2、3により順次クリーニング部で回収したトナーを搬送し、現像器に具備された該回収トナー専用の分配器8(Newトナー供給口とは別体)に供給する様にしたものである。即ち、5のトナー搬送スクリュー1、6のトナー搬送スクリュー2、7のトナー搬送スクリュー3はそれぞれ内部に回転軸とこの回転軸に沿ってスパイラル状に設けた羽根を有しており、トナーは回転軸の回転に伴って羽根により順次搬送され、分配器8に供給され、回収したトナーは再び感光体3上の潜像現像に供される。

【0017】一方、図2の1~7、9は図1と同様で、本例の装置ではトナー搬送スクリュー1、2、3により順次クリーニング部で回収したトナーを搬送し、トナー補給ボックスに供給するようにしたものである。本例の図1との差異はトナー補給ボックス内で新トナーと回収したリサイクルトナーを予め搅拌混合した後、現像器に供給するところに特徴がある。

【0018】本発明におけるトナーのバインダー樹脂においてポリエステル成分は末端に-OH基、スチレン-アクリル成分は側鎖中に-COOH基を有することが好ましい。二つの成分が前記の極性基を有する事により、これらの成分の混合時に互いの極性基が部分的に反応し、2つの成分の相溶性が向上するため分散性が向上する。

【0019】また本発明においてスチレン-アクリル成分とポリエステル成分の混合は溶液中あるいは、他のトナー組成物とドライブレンド後、溶融混練時に行われるのが好ましい。特に、所望の分散性を得るために溶液中で混合される事がより好ましい。

【0020】本発明におけるポリエステル成分としては多価アルコールと多塩基酸を重縮合することにより得られるポリエステルを使用する事ができる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオールなどの飽和脂肪族グリコール類及びこれらのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等)付加物、ハイドロキノン、カ

(4)

特開平7-319208

5

テコール、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン等）及び水素添加ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等）付加物等のフェノール系グリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 $\alpha$ -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリット、マンニット、グルコース、フルクトース、ショ糖などの3～8価の飽和脂肪族アルコール類及びこれらのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等）付加物、アルカノールアミン（トリエタノールアミン、トリプロパンノールアミン等）、アルキレンジアミン（エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等）、ポリアルキレンポリアミン（ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン等）、芳香族アミン（アニリン、フェニレンジアミン等）、脂環式アミン（イソホロンジアミン、シクロヘキシルメタンジアミン等）、複素環式アミン（ビペラジン、アミノエチルビペラジン等）等にアルキレンオキサイドを付加させたアミノ基含有多価アルコール類、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの中ではエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物及びこれらの混合物が好適に用いられる。

【0021】多塩基酸としては、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の飽和脂肪族二塩基酸およびフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族二塩基酸、トリメリット酸、1,2,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の多塩基酸、及びこれらの無水物、低級アルキルエステル等も使用できる。これらの中ではコハク酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、アルキルコハク酸等が好適に用いられる。

【0022】本発明に使用されるポリエステル成分は酸価10～50、水酸基価10～50であり、酸価と水酸基価が下記式を満たす事が好ましい。

【0023】 $0.5 < OHV / AV < 2.0$

(AV：ポリエステル成分酸価、OHV：ポリエステル成分水酸基価)

$OHV / AV$ が0.5以下だとステレン-アクリル成分中の-COOH基との反応点が少なくなり、ステレン-アクリル成分とポリエステル成分の分散不良を生ずる。 $OHV / AV$ が2.0以上だとトナー中に-OH基が多く残存するためトナーの帶電性が不安定になる。

【0024】ここで酸価とは、試料1g中に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数

6

をいう。また、水酸基価とは、基準油脂分析試験法（日本油脂科学協会編）に従って試料1gをアセチル化するときに水酸基と結合した酢酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいう。

【0025】本発明におけるポリエステル成分はゲルバーミュエイションクロマトグラフィーにより測定される分子量分布において重合平均分子量が20,000～80,000である事が好ましい。ポリエステル成分の重合平均分子量20,000未満であるとポリエステル成分の分子鎖のモビリティーが大きくなりすぎ分散不良を生じる。又トナーの耐凝集性能も悪化する。80,000以上であると粉碎性能、定着性能が悪化する。

【0026】本発明におけるスチレン-アクリル樹脂としては、スチレン系单量体および/またはアクリル酸エステルもしくはメタアクリル酸エステル系单量体、および側鎖に-COOH基を有する成分としてアクリル酸もしくはメタアクリル酸系单量体の共重合体を使用する事ができる。

【0027】スチレン系单量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -エチルスチレン、2,3-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ -n-ブチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、 $p$ -n-ヘキシルスチレン、 $p$ -n-オクチルスチレン、 $p$ -n-ノニルスチレン、 $p$ -n-デシルスチレン、 $p$ -n-ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、3,4-ジクロロスチレン等を挙げる事ができる。これらの中でもスチレンが好ましい。

【0028】アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル系单量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノフェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸エチル、アクリル酸プロピルアクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルが好ましく、特にアクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸-n-ブチル等が好ましい。

【0029】アクリル酸、メタアクリル酸系单量体とし

(5)

特開平7-319208

7

では、アクリル酸、メタアクリル酸が好ましい。

【0030】また、このスチレン-アクリル成分の重合には溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合が用いられる。この中でも再現性高く高分子量成分を得るために懸濁重合が最も好適に用いられる。

【0031】また、このスチレン-アクリル成分の重合開始剤としては過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル等の過酸化ジアシル、クメンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類、ジ-tert-ブチルペルオキシド等のアルキルペルオキシド、2,2-アゾビスイソブチリソブチロニトリル等のアゾ化合物等を使用する事ができる。この中でも、過酸化ベンゾイル、2,2-アゾビスイソブチロニトリルが好適に用いられる。

【0032】また、これらの重合開始剤の添加量としてはモノマー100重量部に対し0.01~10重量部が好ましい。

【0033】本発明において、スチレン-アクリル樹脂成分中に含まれる-COOH基を有するモノマーは、スチレン-アクリル成分モノマー中重量比で1~10重量%まれる事が好ましい。この-COOH基含有モノマーの含有率が1重量%未満だとポリエステル成分との分散性が悪化する。10%超過であるとポリエステル成分とスチレン-アクリル成分による機能分離構造が発現しなくなる。

【0034】本発明におけるバインダー樹脂成分のスチレン-アクリル成分はゲルバーミュエイションクロマトグラフィー200万~500万の領域にピークまたはショルダーを少なくとも一つ有する事が好ましい。スチレン-アクリル成分のピークあるいはショルダーが200万未満に存在する場合トナーの現像器内における磨碎を防ぐ事ができない。500万超過に存在する場合にはスチレン-アクリル成分の粘性が高くなりすぎるためにポリエステル成分、着色剤との分散不良を生ずる。

【0035】本発明のバインダー樹脂成分においてスチレン-アクリル成分の重量比率はバインダー樹脂基準で40~10重量%である事が好ましい。スチレン-アクリル成分の重量比率が40重量%を越えると外添剤保持成分であるポリエステルが減少するためトナーリサイクルにおいて正帯電性外添剤のはずれを防ぐ事ができない。10重量%に満たない場合には現像器内におけるトナーの磨碎を防ぐ事ができず、また十分な正帯電性を得る事ができない。

【0036】本発明において分子量は以下の様にして測定される。

【0037】樹脂とテトラヒドロフラン(THF)とを約0.5~5mg/ml(例えば5mg/ml)の濃度で混合し十分に搅拌してTHFと樹脂を良く混合し(固体状の樹脂がなくなるまで)室温で1時間静置する。その後サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.45ミクロン、東ソー社製GC-クロマトディスク)を通過させた溶液を試料として、ゲルバーミュエイションクロマトグラフィー(東ソ

8

ー社製「GC-8020」)にて測定し、その積分値を樹脂の分子量とする。

【0038】本発明のトナーにおいてポリエステル成分とスチレン-アクリル成分の混合は両成分が可溶である溶媒中でなされる。あるいは他のトナー組成物と共に、ドライブレンド後に溶融混練時になされても良い。特に製造安定性の観点から両成分の可溶溶媒中で混合されるのが好ましい。

【0039】本発明のトナーにおいてはポリエステル成分に対しスチレン-アクリル成分が球状に均一に分散している事が好ましい。二つの成分が均一に分散しミニクロドメインを形成する事により、正帯電性付与成分としてのスチレン-アクリル成分、外添剤保持成分としてのポリエステル成分の機能分離構造が発現する為である。

【0040】本発明のトナーにおいてポリエステル成分のスチレン-アクリル成分に対する分散径は0.01~0.3μm以下である事が好ましい。0.3μmを越える場合にはトナー表面におけるポリエステル成分の存在量がトナー間で不均一になり、トナー間の帶電性が不均一になり弱帶電トナーを生ずる。加えてリサイクル特性にも悪影響を与える。0.01μm未満だと正帯電性付与成分としてのスチレン-アクリル成分、外添剤保持成分としてのポリエステル成分の機能分離構造が発現しなくなる。

【0041】

【作用】本発明のトナーに含有されるその他の添加剤について述べれば、ワックスとしてはポリプロピレン、ポリエチレン等の低分子量ポリオレフィン及びその誘導体、アルキレンビス脂肪酸アミド化合物、パラフィンワックス或いはこれらの2種以上を組み合わせたもの等が好適に用いられる。またこのワックスの含有量はバインダー樹脂100重量部に対し1~20重量部、特に2~15重量部が好ましい。

【0042】本発明のトナーに使用される着色剤としてはカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロームイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、オリエントオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオギザレーント、ランプブラック、ローズベンガル等が挙げられる。

【0043】本発明において正帯電性外添剤とは鉄粉と共に混合搅拌した後、プローオフ帶電量が10~1000μC/gとなるものを言う。より好ましくは20~600μC/gである。

【0044】本発明のトナーに使用される正帯電性外添剤としては疎水化処理されたシリカ、アルミナ、チタニアなどの金属酸化物、あるいはこれらの二種以上を組み合わせたものが好ましく用いられる。

【0045】これらの金属酸化物の疎水化処理剤としては正帯電性を強化するためにアミノ変性シランカップリ

(6)

特開平7-319208

9

ング剤が好適に用いられている。

【0046】好ましく用いられる例としては、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0047】本発明のトナーに使用される正帯電性外添剤の数平均一次粒径は0.01~0.5μmで有る事が好ましい。0.5μm超過だとトナーリサイクルにおける外添剤のはずれが悪化する、0.01μm未満だと外添剤は容易に凝集体をつくり外添剤のはずれが悪化する。外添剤の数平均一次粒径は超過型又は写真型電子顕微鏡により観察された数平均一次粒子径を示す。

【0048】また、本発明のトナーにはさらにクリーニング性の向上等を目的として、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸等の脂肪酸金属塩、例えばメチルメタクリレート微粒子、ステレン微粒子などのポリマー微粒子が添加混合されていても良い。

【0049】二成分現像剤を構成するキャリアとしては鉄・フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、磁性材粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアの何れを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒径で30~150μmが好ましい。

【0050】本発明のトナーは以下の様にして製造される。

【0051】バインダー樹脂成分、着色剤、ワックス及び必要に応じて磁性粉をドライブレンド後、エクストルーダ、ニーダ、練りロール機、密閉式混合機等で溶融混練し、冷却後ジェットミル、ターボミル等で微粉碎し、分級後所定の粒径とした分級完了トナー、正帯電性外添剤及び必要であればクリーニング助剤をドライブレンドすることにより得られる。

【0052】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0053】(外添剤の製造)

〈正帯電性外添剤1の製造〉個数平均粒径12nmの親水性シリカに対してアミノプロピルトリエトキシシランを処

10

理し個数平均粒径12nmの正帯電性外添剤1を得た。またプローオフ方式帶電量測定装置により、この正帯電性外添剤の帶電量を測定したところ500nC/gであった。

【0054】(正帯電性外添剤2の製造)個数平均粒径16nmの親水性酸化アルミニに対してアミノプロピルトリエトキシシランを処理し個数平均粒径12nmの正帯電性外添剤2を得た。またプローオフ方式帶電量測定装置により、この正帯電性外添剤の帶電量を測定したところ50nC/gであった。

【0055】(負帯電性外添剤1の製造)個数平均粒径12nmの親水性シリカに対してシメチルジクロロシランを処理し個数平均粒径12nmの負帯電性外添剤1を得た。又プローオフ方式帶電量測定装置により、この正帯電性外添剤の帶電量を測定したところ-500nC/gであった。

【0056】(ポリエステル成分の合成)

〈ポリエステル1の合成〉テレフタル酸160重量部、コハク酸32重量部、ビスフェノールA・プロピレンオキサイド289重量部、ビスフェノールA・エチレンオキサイド114重量部を温度計、ステンレススチール製搅拌機、ガラス製窒素ガス導入管、および流下式コンデンサーを備えた4つ口丸底フラスコ内に加え、このフラスコをマントルヒーターにセットし、窒素ガス導入管より窒素ガスを導入しフラスコ内を不活性雰囲気に保った状態で昇温し、ついで0.05重量部のジブチルスズオキシド加えて温度200°Cに保って反応させた後、トリメリット酸25重量部を加え、さらに反応させ、ゲルバーミュエイションクロマトグラフィーにより測定される重合平均分子量が32,000になったところで反応を終了させポリエステル1(A-1)を得た。

【0057】得られた樹脂についてAV(酸価)、OHV(水酸基価)を測定したところOHV/AVは1.2であった。

【0058】(ポリエステル2、3及び比較ポリエステル1~4の合成)ポリエステル1と同様にして、ポリエステル2、3(A-2、3)、比較ポリエステル1~4(A-4~7)を合成した。表1にそのモノマー組成、ゲルバーミュエイションクロマトグラフィーにより測定される重合平均分子量、およびOHV/AVを記載した。

【0059】

【表1】

(7)

特開平7-319208

11  
ポリエステル成分モノマー組成一覧表

12

		多 塩 茄 酸 成 分				多 碳 アルコール 成 分				重 量 平 均 分 子 量 ( $\times 10^4$ )	OHV/AV
		TPA	FA	コハク酸	TMA	BPA+PO	BPA+PD	NPG	BG		
ポリエステル1	A-1	160 (50)	-	22 (10)	25 (10)	220 (70)	114 (30)	-	-	3.2	1.2
ポリエステル2	A-2	275 (75)	-	45 (15)	46 (10)	-	-	132 (60)	55 (40)	4.2	0.8
ポリエステル3	A-3	255 (70)	41 (20)	-	36 (10)	75 (10)	-	125 (57)	44 (33)	3.2	0.9
比較 ポリエステル1	A-4	209 (70)	-	49 (10)	38 (10)	216 (35)	85 (15)	-	-	3.2	0.4
比較 ポリエステル2	A-5	41 (70)	-	15 (10)	15 (10)	277 (140)	133 (60)	-	-	3.3	2.1
比較 ポリエステル3	A-6	22 (71)	43 (21)	-	34 (8)	104 (15)	-	110 (55)	38 (30)	1.5	1.0
比較 ポリエステル4	A-7	125 (77)	-	40 (15)	17 (8)	172 (50)	158 (50)	-	-	3.5	1.2

(注) 単位はすべて重量部(%)内はモル比

TPA: テレブタル酸 FA: フマル酸 コハク酸: 亜鉛アルケニル(反応性12) コハク酸

TMA: トキメリット酸 NPG: ネオペンテルグルコール BG: エチレンギリコール

BPA+PO: ビスフェノールA・プロピレンオキサイド BPA+EO: ビスフェノールA・エチレンオキサイド

## 【0060】(ステレン-アクリル成分の合成)

(ステレン-アクリル1(B-1)の合成)ステレンモノマー-68重量部、ブチルアクリレートモノマー-28重量部、メタクリル酸モノマー-4重量部、ポリビニルアルコール0.3重量部、脱気処理された水200重量部及びベンジルバーオキサイド0.09重量部を混合懸濁分散させた上記懸濁分散液を加熱し、窒素雰囲気下において温度78°Cにおいて30時間反応させ懸濁重合を行い、ステレン-アクリル1(B-1)を得た。

【0061】得られた樹脂についてゲルバーミュエイションクロマトグラフィーにより分子量分布を測定したところ分子量350万にピークを一つ有していた。

【0062】(ステレン-アクリル2~4(B-2~4)及び比較ステレン-アクリル1(B-5)の合成)ステレン-アクリル1と同様にして、ステレン-アクリル2~4(B-2~4)、比較ステレン-アクリル1(B-5)を合成した。表2にそのモノマー組成、ゲルバーミュエイションクロマトグラフィーにより測定されるピーク分子量を記載した。

【0063】(比較ステレン-アクリル2(B-6)の合成)ステレンモノマー-68重量部、ブチルアクリレートモノマー-28重量部、メタクリル酸モノマー-4重量部、ポ

リビニルアルコール0.3重量部、脱気処理された水200重量部及びベンジルバーオキサイド0.15重量部を混合懸濁分散させた上記懸濁分散液を加熱し、窒素雰囲気下において温度78°Cにおいて20時間反応させ懸濁重合を行い、比較ステレン-アクリル2(B-6)を得た。

【0064】得られた樹脂についてゲルバーミュエイションクロマトグラフィーにより分子量分布を測定したところ分子量150万にピークを一つ有していた。

【0065】(比較ステレン-アクリル3(B-7)の合成)ステレンモノマー-74.5重量部、ブチルアクリレートモノマー-21重量部、ジビニルベンゼン0.5重量部、アクリル酸モノマー-4重量部、ポリビニルアルコール0.3重量部、脱気処理された水200重量部及びベンジルバーオキサイド0.05重量部を混合懸濁分散させた上記懸濁分散液を加熱し、窒素雰囲気下において温度78°Cにおいて40時間反応させ懸濁重合を行い、比較ステレン-アクリル3(B-7)を得た。

【0066】得られた樹脂についてゲルバーミュエイションクロマトグラフィーにより分子量分布を測定したところ分子量550万にピークを一つ有していた。

【0067】  
【表2】

(8)

特開平7-319208

13

14

ステレン・アクリル成分モノマー組成一覧表

		共重合体成分						ピーク分子量 ( $\times 10^4$ )
		ステレン	BA	2-EHA	DVB	MeAc酸	アクリル酸	
ステレン-アクリル1	B-1	68	28	-	-	4	-	550
ステレン-アクリル2	B-2	75	21	-	-	-	4	550
ステレン-アクリル3	B-3	71	-	-	-	-	4	350
ステレン-アクリル4	B-4	76.5	21	25	0.8	-	4	420
比較 ステレン-アクリル1	B-5	78.5	21	-	0.5	-	-	440
比較 ステレン-アクリル2	B-6	75	21	-	-	-	4	150
比較 ステレン-アクリル3	B-7	74.5	21	-	0.5	-	4	550

(注) 量はすべて重量部

BA: ブチルアクリレート 2-EHA: 2-エチルヘキシルアクリレート  
DVB: ジビニルベンゼン MeAc: メタクリル酸

## 【0068】(トナーの製造)

(トナー1の製造) 剤脂A-1の60重量部、剤脂B-2の40重量部及びトルエン100重量部を、流下式コンデンサー、スチール製搅拌機、温度計を備えた三口フラスコに加え、温度を120°Cに保持したまま1時間搅拌した。冷却、脱溶剤後粉碎したブレンド剤脂100重量部、低分子量ポリプロビレンワックス5重量部、カーボンブラック10重量部をV型混合機中ドライブレンドした。この混合物を熱溶融混練し、冷却後シェットミルにより体積平均粒径8.5μmの粒径とした。得られた粉碎完了トナー10\*

\* 0重量と正帯電性外添剤1:1.0重量部、ステアリン酸亜鉛0.1重量部をターピュラーによりドライブレンドし正帯電性トナー1を得た。

【0069】(トナー2~9の製造) トナー1と同様にして正帯電性トナー(トナー2~9)を得た。表3に、使用したポリエステル成分、ステレン-アクリル成分、その混合比ワックス処方、外添剤処方を示した。

## 【0070】

【表3】

トナー製造例一覧表

	剤脂A成分	St-Ac成分	混合比	ワックス処方	外添剤処方
トナー1	A-1	B-2	60:40	①	①
トナー2	A-1	B-2	30:20	②	①
トナー3	A-1	B-3	70:30	①	①
トナー4	A-1	B-4	80:20	②	①
トナー5	A-2	B-4	70:30	①	①
トナー6	A-2	B-4	90:10	①	①
トナー7	A-2	B-1	90:10	②	②
トナー8	A-2	B-3	80:20	①	②
トナー9	A-3	B-3	80:20	②	①
トナー10	A-1	B-3	80:20	①	①
トナー11	A-2	B-3	80:20	①	①

(注1) 混合比は重量比

(注2) ワックス処方①低分子量ポリオレフィン5部

②ビス脂肪族アミド3部

(注3) 外添剤処方 ①正帯電性外添剤1:1部及びステアリン酸亜鉛0.1部

②正帯電性外添剤1:0.5部

及び正帯電性外添剤2:0.5部

及びステアリン酸亜鉛0.1部

【0071】(トナー10の製造) 剤脂A-1及びB-2をそれぞれシェットミルにより粒径15μmとした。得ら

れた剤脂A-1粉碎物80重量部、剤脂B-2粉碎物20重量部、低分子量ポリプロビレンワックス5重量部、カーボン

(9)

特開平7-319208

15

ポンブラック10重量部をヘンシェル混合機中30分間ドライブレンドした。この混合物を熱溶融混練し、冷却後ジェットミルにより体積平均 $8.5\mu\text{m}$ の粒径とした。得られた粉碎完了トナー100重量と正帯電性外添剤1:1.0重量部、ステアリン酸亜鉛0.1重量部をタービュラーによりドライブレンドし正帯電性トナーを得た。

【0072】(トナー11の製造)トナー10と同様にしてトナー11を製造した。表3に、使用したポリエステル成分、スチレン-アクリル成分、ワックス処方、外添剤処方を示した。

\*10

比較トナー製造例一覧表

	PE成分	St-Ac成分	混合比	ワックス処方	外添剤処方
トナー1	A-4	B-2	70:30	①	①
トナー2	A-5	B-2	60:40	①	①
トナー3	A-4	B-4	80:20	②	②
トナー4	A-4	B-4	60:40	①	①
トナー5	A-1	B-5	80:20	①	①
トナー6	A-1	B-2	50:50	①	①
トナー7	A-1	B-2	100:0	①	①
トナー8	A-2	B-3	50:50	①	①
トナー9	A-3	B-3	50:50	②	②
トナー10	A-6	B-4	70:30	①	①
トナー11	A-7	B-2	60:40	①	①
トナー12	A-1	B-6	80:20	①	①
トナー13	A-2	B-7	60:40	①	①
トナー14	A-1	B-2	60:40	①	③

(注1) 混合比は重量比

(注2) ワックス処方①低分子量ポリオレフィン5部

②ビス脂肪酸アミド3部

(注3) 外添剤処方 ①正帯電性外添剤1:1部及びステアリン酸亜鉛0.1部

②正帯電性外添剤1:0.5部

及び正帯電性外添剤0.5部

及びステアリン酸亜鉛0.1部

③負帯電性外添剤1:1部及びステアリン酸亜鉛0.1部

【0076】(二成分現像剤の調整)体積平均粒径 $80\mu\text{m}$ のフェライトキャリア95重量部と前記トナー1~11及び比較トナー1~14をドライブレンドし二成分現像剤とした。なお比較トナー14は帶電量が低すぎるため実写評価に使用することができなかった。

【0077】(評価)トナー1~11、比較トナー1~14について以下に示す評価を行った。その評価結果について表5および6に一覧表として記載した。

#### 【0078】(1) 分散

混練後冷却ローラーにより延伸されたトナー混練板を、トナー混練物吐出方向に対し垂直に $15\mu\text{m}$ の超薄切片とした。この超薄切片を透過型電子顕微鏡により観察し、ポリエステル成分と、スチレン-アクリル成分の分散状態を判定した。

【0079】評価はスチレン-アクリル成分がポリエス

テル成分に対し分散径 $0.3\mu\text{m}$ 以下のミクロドメインを形成している場合「○」、分散径が $0.3\mu\text{m}$ を越える場合「×」、スチレン-アクリル成分が“川”状に存在している場合「××」とした。

#### 40 【0080】(2) 正帯電性

トナー1g、体積平均粒径 $80\mu\text{m}$ のフェライトキャリア1.9gを20mlのサンプル管に秤取し、このトナー及びキャリアを20分間サンプル管内で振とうし、プローオフ方式帯電量測定装置によりトナー帶電量を測定した。

【0081】また、トナーの帶電均一性を確認するため、ホソカワミクロン(株)社製「イースパートアナライザ」により $+5\mu\text{C}/\text{g}$ 以下の弱帯電トナーが存在するかどうかを測定した。

#### 【0082】(3) 耐摩耗性

50 評価用複写機として、トナーリサイクル用に改造したを

(10)

特開平7-319208

17

コニカ(株)社製「コニカ3035」改造機を用いて実写を行い、10,000コピーにおける現像剤をサンプリングし、トナー中のトナー微粉量(個数%)をコールター社製「コールターカウンターTA-II」を用いて測定した。

【0083】(4) 外添剤はどれ

評価用複写機として、トナーリサイクル用に改造したコニカ(株)社製「コニカ3035」を用いて実写を行い、10,000コピーにおけるリサイクルパイプ内に存在するトナーを採取した。このリサイクルトナーを島津製作所(株)製「ESCA 1000」により表面分析し、複写に使用していないトナー(未使用トナー)に対する正帯電性外添剤のトナー表面存在量の減少率を測定した。評価としては、バインダー樹脂成分、ワックス、着色剤に起因する炭素-C1s、酸素-O1s、窒素-N1s及び正帯電性外添剤に起因するケイ素-Si2p、アルミニウム-Al2pのピークを検出し、外添剤に起因するピークであるケイ素-Si2p、アルミニウム-Al2pのピーク強度(全ピーク面積に対する百分率: 原子個数%)の変化、即ち未使用トナーのSi2pあるいはAl2pピーク強度に対する、リサイクルトナーのSi2pあるいはAl2pピーク強度を百分率として算出しSi-Al残存率(%)とした。

【0084】(4) トナースペント

評価用複写機として、トナーリサイクル用に改造したコニカ(株)社製「コニカ3035」を用いて実写を行い、10,000\*

実施例評価結果一覧表

	分散確認	帶電量 ( $\mu$ C/g)	弱帶電 トナー	トナー微粉 (個数%)	Si-Al 残存率 (%)	透過率 (%T)	かぶり	トナー飛散
トナー1	○	+22	無し	14	89	98	0	○
トナー2	○	+18	無し	20	92	91	0	○
トナー3	○	+21	無し	14	90	94	0	○
トナー4	○	+18	無し	18	93	92	0	○
トナー5	○	+20	無し	14	92	93	0	○
トナー6	○	+18	無し	26	85	85	0	○
トナー7	○	+17	無し	26	94	83	0	○
トナー8	○	+18	無し	19	92	90	0	○
トナー9	○	+19	無し	18	90	91	0	○
トナー10	○	+18	無し	19	91	89	0	○
トナー11	○	+20	無し	19	90	89	0	○

【0088】

\* 00コピーにおける現像剤をサンプリングし、この現像剤を中性洗剤により水洗してトナーを除いた。得られたキャリア4gを200mlの2-ブタノンにより洗浄し、その溶液を200mlメスフラスコに回収し良く振とうした後、超音波振動装置により10分間処理した。この溶液の透過率を日立(株)製「自己分光光度計U-3500型」により、2-ブタノンのみの透過率を100%として測定した。

【0085】(5) かぶり

評価用複写機として、トナーリサイクル用に改造したコニカ(株)社製「コニカ3035」を用いて実写を行い、コニカ(株)社製「サクラデンシトメーター」を用い、10,000コピーにおける複写画像を白地の相対濃度として測定した。

【0086】(6) トナー飛散

評価用複写機として、トナーリサイクル用に改造したコニカ(株)社製「コニカ3035」を用いて実写を行い、コニカ(株)社製「サクラデンシトメーター」を用い、10,000コピーにおける複写機内におけるトナー飛散状態を目視判定した。なお評価はトナー飛散が認められない場合「○」、トナー飛散が認められる場合「×」、トナー飛散がかなり多い場合「××」とした。

【0087】

【表5】

【表6】

(11)

特開平7-319208

19

20

比較例評価結果一覧表

	分散確認	帯電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )	弱帶電 トナー	トナー微粉 (個数%)	SI-AI 独存率 (%)	通過率 (%T)	かぶり	トナー飛散
トナー1	×	+17	有り	40	75	76	0.03	×
トナー2	○	+19	有り	38	70	79	0.03	×
トナー3	×	+13	有り	41	79	78	0.03	×
トナー4	×	+18	有り	37	68	71	0.05	×
トナー5	○	+15	有り	43	78	96	0.04	xx
トナー6	○	+23	無し	12	63	60	0.01	×
トナー7	-	+4	有り	50	94	93	0.03	xx
トナー8	○	+22	無し	14	65	94	0.01	×
トナー9	○	+22	無し	14	63	75	0.01	×
トナー10	xx	+17	有り	22	73	70	0.02	×
トナー12	○	+18	無し	45	91	65	0.02	xx
トナー13	○	+16	有り	36	69	72	0.02	×
トナー14	○	-2	有り	-	-	-	-	-

【0089】以上の実施例の結果からも理解されるように、本発明によれば現像機内で磨碎されずトナー微粉が生じにくい事、及び正常電性外添剤が静電的にはずれにくい事により、長期のコピーにおいてもかぶり、トナーを飛散を生じる事の無い正帶電性トナーを提供できる。

## 【0090】

【発明の効果】本発明により、トナー間の帯電性が均一で弱帶電トナーが存在せず、トナーリサイクル前後で外添剤のはずれを生じず、現像機内において磨碎されず、微粉発生によるトナースペントを生じず、トナーリサイクル機構を有する電子写真複写機において最適に使用できるトナーを提供する事ができる。

## \* 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いるトナーリサイクルシステムを説明する図。

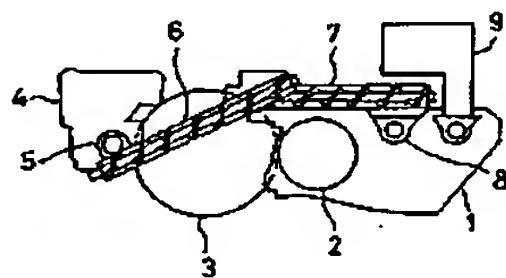
【図2】本発明に用いるトナーリサイクルシステムを説明する図。

## 【符号の説明】

- 1 現像器
- 3 感光体
- 4 クリーニング器
- 6 トナー搬送スクリュー1
- 7 トナー搬送スクリュー2
- 9 トナー補給ボックス

\* 30

【図1】



【図2】

